

Citation 4

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-135824

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl.⁵

A 61 K 7/13

識別記号

庁内整理番号

8615-4C

F I

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平4-340878

(62)分割の表示

特願昭58-229255の分割

(22)出願日

昭和58年(1983)12月6日

(31)優先権主張番号 447557

(32)優先日 1982年12月7日

(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 391015708

ブリストルマイヤーズ スクイブ カン
パニー

B R I S T O L - M Y E R S S Q U I B
B C O M P A N Y

アメリカ合衆国ニューヨーク州 10154

ニューヨーク パーク アベニュー 345

(72)発明者 ケイス ブローン

アメリカ合衆国コネチカット州 06840

ニューキャンプ ダグラス ロード 59

(74)代理人 弁理士 斎藤 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 染髪法

(57)【要約】

【目的】 毛髪を簡単な手法で、より良い様々な色合いと色調を与え、且つ確実に染毛せしめる方法。

【構成】 染毛法は染めようとする毛髪を5, 6-ジヒドロキシインドールからメラニンの生成を促進する金属溶液と接触させ、上記工程の後で毛髪を5, 6-ジヒドロキシインドール溶液と接触させ、2接触工程の中間で洗髪し、第2の使用溶液とは毛髪の望む濃色がえられる迄接触させ、洗髪した後望む色合いがえられる迄最長15分間毛髪を過酸化水素溶液と接触を保ちかつ再び洗髪する工程より成る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染めようとする毛髪を5, 6-ジヒドロキシインドールからメラニンの生成を促進する金属溶液と接触させ、上記工程の後で毛髪を5, 6-ジヒドロキシインドール溶液と接触させ、2接触工程の中間で洗髪し、第2の使用溶液とは毛髪の望む濃色がえられる迄接触させ、洗髪した後望む色合いがえられる迄最長15分間毛髪を過酸化水素溶液と接触を保ちかつ再び洗髪する工程より成ることを特徴とする染髪法。

【請求項2】 染めようとする毛髪を第2銅イオン含有アルカリ性溶液と接触させ、上記工程の後で毛髪を5, 6-ジヒドロキシインドール溶液と接触させ、2接触工程の中間で洗髪し、第2の使用溶液とは望む濃色がえられる迄接触させ、洗髪した後望む色合いがえられる迄最長15分間毛髪を過酸化水素溶液と接触を保ちかつ再び洗髪する工程より成ることを特徴とする請求項1記載の染髪法。

【請求項3】 金属が、鉄、コバルト、マンガン、銅、銀、チタン、ジルコニウム、タンタル、クロム、ニッケル、パラジウム、白金、金、水銀、カドミウム、亜鉛、錫、アンチモン、鉛およびビスマスの少なくとも1種である請求項1記載の染髪法。

【請求項4】 金属溶液のpHが少なくとも8である請求項1記載の染髪法。

【請求項5】 5, 6-ジヒドロキシインドール含有溶液のpHが少なくとも8である請求項1記載の染髪法。

【請求項6】 金属溶液のpHが少なくとも8でありかつ5, 6-ジヒドロキシインドール含有溶液のpHが少なくとも8である請求項2記載の染髪法。

【請求項7】 金属溶液のpHが少なくとも8でありかつ5, 6-ジヒドロキシインドール含有溶液のpHが少なくとも8である請求項3記載の染髪法。

【請求項8】 第2銅イオン含有溶液のpHが少なくとも9である請求項2記載の染髪法。

【請求項9】 過酸化水素溶液のpHが少なくとも8である請求項8記載の染髪法。

【請求項10】 5, 6-ジヒドロキシインドール含有溶液のpHが少なくとも8である請求項9記載の染髪法。

【請求項11】 5, 6-ジヒドロキシインドールおよび第2銅イオンをそれぞれ含む上記両溶液の少なくとも1方が更に濃化剤、表面活性剤、流動剤および香料の少なくとも1種を含む請求項2記載の染髪法。

【請求項12】 金属が鉄または銅である請求項1記載の染髪法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、染髪法、特に人の毛髪を染める方法に関する。

【0002】

【発明の背景】 人の毛髪の色はその構造内に別個の自然顔料粒子、メラニンがあることによる。メラニンとメラニン発生の研究は毛髪を着色する自然物質に非常によく似た様な物質による染髪の興味も伴って最近40年間に盛んになっている。メラニンの生合成法にはチロシンからジヒドロキシフェニルアラニン(ドパ)をへて、5, 6-ジヒドロキシインドールを含む多数の中間工程をとおりメラニンへの転化がある。一般に簡単な方法でまた毛髪自然着色を生ずる物質によく似た染料で染色することが望ましい他に、必要ならば思う様に着色しましたとり去ることが出来また確実迅速な方法で応用できる一時的毛髪色としても役立つ毛髪着色剤に対する要請がある。

【0003】

【従来の技術】 メラニン先駆物質、例えばチロシン、L-ドパ、L-ドパエステル、および5, 6-ジヒドロキシインドールを使って毛髪着色をする特許が公告されている。米国特許第2539202号、2875769号および3698852号は出発物質としてL-ドパを使っている。米国特許第2934396号、3194734号および3993436号は出発物質として5, 6-ジヒドロキシインドールを使っている。これらの方法の欠点は発色に時間がかかること、発色不確実でその調節のできないことおよび色合い調節にp-フェニレンジアミンおよび種々のカップラーの様な化合物添加が必要なことである。

【0004】 米国特許第2934396号に記載の方法では先ず毛髪を5, 6-ジヒドロキシインドールの酸性又は中性溶液で処理した後過剰の液を吸い取り酸化剤又は酸化性溶液を望む色合いの出る迄毛髪に施すのである。この特許の1方法において大気中の酸素が利用されまた第2溶液はアルカリ化剤とコバルト又はマンガン酸化促進剤を含む。しかし主として過酸化水素又はアルカリ金属又はアンモニウムのよう素酸塩、過よう素酸塩又は過硫酸塩の様な酸化剤のアンモニア性溶液が使われている。望む色合いが発生した時毛髪を洗い、シャンプーし、再び洗い乾燥する。

【0005】 米国特許3194734号は、上記特許第2934396号の改良法として特徴づけられる。前の特許の方法の5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化重合によるメラニンの染色は同時に生成される染料の酸化分解と競合しインドールの損失となり毛髪上に不均一な結果を生じまた操作を中止し洗髪する時の決定がむつかしい。故にこの後者特許により5, 6-ジヒドロキシインドールとアンモニア又はアミンを含むアルカリ性水性組成物を望む色合いのえられる迄毛髪との接触に使う方法が提案される。別に5, 6-ジヒドロキシインドールのあるメチル誘導体はより明るい色合いをえる2段法に使用できる。先ず毛髪をそのメチル誘導体の酸性又は中性pH水溶液中に浸漬した後簡単に乾かして第2工程で酸化剤水溶液を応用して発色させるのである。

【0006】

【課題を解決するための手段】種々の色合いをえるため5, 6-ジヒドロキシンドールと共に又は別の工程のいずれかでH₂O₂又は他の酸化剤を使用する従来の技術とは反対に本発明はメラニン発生促進のため金属塩を使用してよい結果がえられるという発見に基づくものである。

【0007】出願人らはより良い種々の色合いとより確かな色合いの発生および必要ならば改良された一時的毛髪着色法が次の染色法によってえられることを発見したのである。即ちこの方法は染めようとする毛髪を5, 6-ジヒドロキシンドールからメラニン生成を促進する金属塩水溶液と接触しつつ上記工程の後で毛髪を5, 6-ジヒドロキシンドール水溶液と接触させ、2接触工程の中間で毛髪を洗い、第2使用液とは望む濃い着色がえられる迄接触を続け、毛髪を洗い又はシャンプーした後望む色合いのえられる迄最大15分間毛髪を過酸化水素溶液と接触させかつ毛髪を洗うことより成る。

【0008】本発明の方法の特に適当する実施態様における方法は染めようとする毛髪を第2銅イオンを含むアルカリ性水溶液と接触させ、上記工程の後で毛髪を5, 6-ジヒドロキシンドール水溶液と接触させ、2接触工程の中間で毛髪を洗い、第2使用液とは望む濃い着色がえられる迄接触をつづけた後毛髪を洗い又はシャンプーした後、灰色又は黒色以外の望む色合いになるまでH₂O₂処理を行う。故に5, 6-ジヒドロキシンドールを使う染髪の従来のあらゆる方法と本発明方法との主要な差違は望む最終色が黒である場合以外どの場合も先ず毛髪を灰色又は黒色に染めた後望む最終色合いは過酸化水素液で色を明るくして発生させる。

【0009】更に本発明の特徴に従えば单一包装内に5, 6-ジヒドロキシンドールからのメラニン生成を促進する金属の有効量を含むアルカリ性pH水溶液を入れている第1容器、酸性pHをもつ5, 6-ジヒドロキシンドール溶液を入れておりその液の上に非酸化性ガスを入れている蒸気空間が保たれている第2容器、アルカリ化剤を入れている第3容器および過酸化水素溶液を入れている第4容器より成りかつ上記第2容器中の上記蒸気空間はそこに上記第3容器又は上記第3容器の内容物を入れるに十分の容量をもつ様な多数の容器をもつ染髪用具を提供せられる。

【0010】更に本発明の特徴として单一包装内に5, 6-ジヒドロキシンドールからのメラニン生成を促進する金属の有効量を含むアルカリ性pH水溶液を入れている第1容器、アルカリ性溶液およびその液の上に保たれている蒸気空間をもつ第2容器、5, 6-ジヒドロキシンドールの有効量を含む酸性pH溶液を入れている第3容器および過酸化水素溶液を入れている第4容器より成りかつ第2容器内の上記蒸気空間はそこに上記第3容器又は上記第3容器の内容物を入れるに十分の容量で

ある様な多数容器をもつ染髪用具も提供される。

【0011】本発明は毛髪の黒又は灰色合いを望まない場合に5, 6-ジヒドロキシンドールからのメラニンで染められた毛髪を過酸化水素溶液で明るい色にするものである。本明細書と特許請求の範囲をとおし使用している“過酸化水素”とは過酸化水素又は尿素過酸化物の様な水溶液が過酸化水素を生成するどんな成分をも表す。この淡色化工程又は色合い生成工程は普通の毛髪漂白に使われる普通の酸化処理とは違う。普通の漂白では毛髪を自然色より淡い色合いにしたい場合漂白によって自然色を除去する。この場合毛髪の自然色は普通過酸化水素と更に漂白を促進する過酸塩を含むpH10程度の強酸化性溶液で長時間にわたり漂白される。この漂白工程は一般に毛髪を弱くし又は損傷し易い。本発明の淡色化法においては、本発明に使う過酸化水素溶液は過酸塩の様な追加漂白促進剤を含まないし、液はpH10以下、9程度が適当でありまた淡色化は最大色合いに対しても僅か約15分迄でよいから、普通の漂白は行われない。故に本発明の淡色化、色発生用酸化工程は普通の漂白よりかなり迅速でありまた毛髪の自然色又は本発明法を用いる前にもっていた色よりも更に淡色化するには使われないのである。

【0012】下記説明にこだわることなく、本発明による淡色化と普通漂白の間の差違は本発明の新染色工程に基づくと信じられる。自然色毛髪のメラニン顔料は皮質、即ち毛幹の内芯全体に分布している。これは毛髪中の自然メラニン色を追加過酸塩で促進された様な過酸化水素の様な強漂白剤で漂白するに顔料のない周囲又は表皮をとおって毛幹中に浸透する漂白にかなりの時間がかかることを意味する。本発明の方法における染料は毛幹の周囲にそって主として配置されると信じられ、淡色化用過酸化水素は染料に達しそれを漂白するに過酸化化合物促進剤存在および長時間接触を必要としない。短時間接触と周囲浸透による本発明の淡色化工程は普通の漂白の場合とちがって毛髪を損傷したり弱める心配はない。

【0013】更に本発明により生成された染料はメラニン生成を促進する金属が染色中生成されたメラニンと錯塩(c o m p l e x)を生成する点で特異なものである。錯塩生成金属の親和力は毛髪のケラチンに対するよりもメラニンに対し大きいと思われる。故にメラニン-金属錯塩染料の過酸化水素との反応性は金属のないメラニンと過酸化水素とのそれよりも大きい。これは本発明による生成されたメラニン-銅錯塩が、たとい銅塩が自然メラニンの淡色化に使われる過酸化水素に溶解してさえ、自然メラニンよりも過酸化水素でより迅速に淡色化できるという観察によって支持される。故に金属は本発明の染色工程においてメラニン生成を促進するばかりでなく淡色化工程を容易迅速にするのにも寄与すると信じられる。この理由で出願人らは15分以内で完了できる本発明の淡色化工程を、一般に2倍以上の長時間を要し

かつ過酸化水素の他に漂白促進剤を要するところのちがった種類のものである普通の漂白と区別している。

【0014】したがって本発明の他の特徴は毛髪を5, 6-ジヒドロキシンドール溶液と接触させかつ上記工程の後で毛髪を第2銅塩溶液と接触させて製造される物質である新規な組成物としての錯塩メラニン毛髪染料を更にH₂O₂処理することである。

【0015】本発明の方法はまた以前に普通の永久又は準永久毛髪染料で染められた毛髪の染色にも使用できる。元の染料が普通の毛髪漂白剤よりも弱い淡色化溶液に安定である限り、初めの色が毛髪の自然色であってもなくても本発明の方法の淡色化に使用する時間内での染色および淡色化工程は初めの色を破壊しない。したがって本発明の方法によって染色された毛髪は再淡色化が翌日なされるにしてもまたかなり後でなされるにしても初めの色に再淡色化できる。

【0016】本発明の方法によって毛髪をその自然色合いより淡色色合いに又は普通の方法で染色された毛髪色合いよりも淡色にしたいならば、本発明の方法を用いる前に先ず毛髪を淡色に又は完全にさえ漂白する必要がある。この場合本発明の淡色化処理は初めに漂白した色合いよりも濃い色合いにした後毛髪をどんな中間色合いにも淡くでき、必要ならば初めに漂白した色合いに戻すこともできる。

【0017】望む色合いが淡いものであるならば毛髪を完全黒に染める必要はないが、淡灰色又は濃灰色で十分である。あの工程で染色を淡くする場合初工程で毛髪が淡灰色に染められたか濃灰色に染められたかによって、初めに淡褐色又は濃褐色の色合いに淡くする。試験したメラニン発生助触媒全てのうちCu²⁺のみがいつも強力黒色へのメラニン生成を促進するとわかった。試験した他の金属助触媒は単に淡灰色又は濃灰色色合いへの染色を促進すると思われる。実験において金属助触媒の高濃度又は毛髪との長い接触時間も色濃度を増加しなかった。

【0018】染色工程における毛髪のメラニン発生助触媒溶液による処理は毛髪の5, 6-ジヒドロキシンドール溶液処理の前に行われる。一般助触媒溶液による処理を5, 6-ジヒドロキシンドール溶液との接触の前にした場合は逆の場合に比しより濃色がえられる等効果が顕著である。メラニン発生を促進できるどんな金属又は遷移金属もこの目的に適する。これらには例えば鉄、コバルト、マンガン、銅、銀、チタン、ジルコニウム、タンタル、クロム、ニッケル、パラジウム、白金、金、水銀、カドミウム、亜鉛、錫、アンチモン、鉛、ビスマスなどの溶液がある。金属塩は単独でも混合しても使用できる。第2銅溶液を除いて一般にくえん酸とその塩、エチレンジアミン4酢酸、アスコルビン酸等の様な金属を溶液中に保つキレート剤を使う必要があることがわかった。

【0019】本明細書と特許請求の範囲に用いる“メラニン発生助触媒”、“メラニン発生促進性金属塩”の様なことばは毛髪を5, 6-ジヒドロキシンドール溶液と接触後最大20分以内に毛髪における色発生を促進する1又は2以上の金属の溶液をいう。与えられた金属又は金属混合物がメラニン発生助触媒の性能をするかどうかは所定の実験によって本発明の方法によりそれらのメラニン染料生成能力を試験して決定できる。

【0020】最適とわかったメラニン発生助触媒はCu²⁺であって、これはかなり速い染色をし、えられる色はいつも一様な黒色である。Fe²⁺イオンも同様のよい結果を与える。更に第2銅イオンを約9又はそれ以上、好ましくは9.5のpHにおいて使うならば溶液中に不溶解分は全く発見できないのでキレート剤は不要である。望むpHに調節するにはモノエタノールアミン又は他のアルカノールアミン、アンモニア等の様な窒素含有アルカリ化剤が使用できる。溶液に保つためキレート剤も使う場合にのみアルカリ水酸化物も使用できる。塩基性pHは更に毛髪を膨潤させる利点をもちこれはよい染色をおこす。第2銅イオン使用の場合は毛髪を先ず第2銅イオン含有液に浸漬し、毛髪を洗い又は液をとった後それを5, 6-ジヒドロキシンドール含有液に浸漬することが決定的に好ましい。毛髪表面の中間洗浄又は脱水は洗いおとしうる表面染料生成を防ぐに必要であって、望むのは毛幹自体内の染料生成である。これに関して本明細書および特許請求の範囲をとおして使う、“洗髪”とは毛髪表面から液を除去する吸い取り、ふき取りその他の方法も包含する考えである。メラニン発生用金属塩助触媒を使う場合毛髪をできる最大濃色に染めるに約2~20分を要する。しかし第2銅イオンを使う場合要する時間は上記時間の最短時間である。したがってわかれるとおり第2銅イオンの使用によって他のメラニン発生助触媒を使ってえられるものよりも多くの利点がえられる。

【0021】5, 6-ジヒドロキシンドールを含む溶液のpHは8又はそれ以上がよい。pHが増すにつれて溶液は不安定になるので9.5を超えてはならない。毛髪を黒又は灰色に染める最後においてシャンプーは洗うだけでよい。これは毛髪表面に生成された染料は洗いおちず表面からあとでこすりおとすことができるからである。シャンプーはこの表面染料をとり去るのでこすりおとす必要がない。

【0022】5, 6-ジヒドロキシンドール濃度は精密を要しないが、染色速度について経済と適當調節の理由から約0.5乃至約2重量%の溶液が使用に適當である。上記のとおり、それぞれの成分濃度は精密を要しない。故に本明細書および特許請求の範囲において濃度を“有効量”とする場合はその使用量が意図する目的に十分であることを意味する。この目的は色合いに濃淡、成分経費における経済性、ちがった反応速度、溶液溶解度

等さまざまである。目的が何であっても成分の有効量は所定実験によって決定できる。明細書と特許請求の範囲をとおしてすべてのパーセントは特に断らない限り重量基準である。

【0023】黒の色合いを望むならばここで中断することも可能である。次に望む色合いが黒以外であるならば染色と可能な洗髪後の毛髪を淡色化工程で望む色合いがえられる迄稀過酸化水素液と接触させる。毛髪漂白又は淡色化に便利な適当過酸化水素溶液がこの工程に使用できるが、約1%乃至6%のH₂O₂濃度が十分であるとわかっている。毛髪を黒又は灰色から淡色化する場合、色は段々とより淡色に変わり毛髪が望む色合いに達した時洗って操作を中止できる。毛髪の以前の濃い色合いをも早望まないならば毛髪の自然色合いを容易に再生できる。pH8以上、適当に9の過酸化水素水溶液が使われる。15分までの比較的おせいがおそすぎない淡色化速度によって使用者は望む色合い又は毛髪の自然色合いに止めるに十分な調節ができる。この様に染髪が美容室でなされても使用者が行っても関係なく従来法の染色と漂白反応の競合およびこれに伴う欠点はなくなり全体の操作にわたりより良い調節ができる。

【0024】本発明の方法はまた毛髪のハイライト部、縞および他の化粧効果をえるためちがった部分の選択着色を可能にする。

【0025】5, 6-ジヒドロキシンドール溶液の安定を保つため液は酸性pH、好ましくはpH4.5程度に保たれる。更に酸性pHの溶液は窒素のもとの様な嫌気性条件のもとに保つ必要があり、この場合包装によってびん中の液の上の雰囲気は空気よりむしろ窒素でつくられる。この問題を扱う1方法はびん中の液の上の使用前アルカリ化剤を入れるに十分な空間に少量の窒素を入れることである。しかしこれは不便であるから、5, 6-ジヒドロキシンドールは容易にアルコールにとけるので5, 6-ジヒドロキシンドールの12.5%アルコール水溶液又は無水アルコール溶液を使用するまで酸性pHにおいて小容器一杯に入れることができる。使用直前この小びんの内容物を予め濃化したアルカリ性溶液を入れている大びんに移して使用直前アルカリ性5, 6-ジヒドロキシンドール溶液をえる。他の方法は選択*

* 溶解性物質でてきている小袋にアルカリ化剤を入れ、使用者に多分強いアルカリ化剤を取り扱う必要を省くため酸性5, 6-ジヒドロキシンドール溶液上の空間中に小袋全体をおとす方法である。別に5, 6-ジヒドロキシンドールの酸性少量濃溶液をアルカリ性溶液に加えようとする場合は前者溶液を選択溶解性小袋に入れ使用者が液体を容器から容器に移す手数を省くためその小袋を丸ごとアルカリ性水溶液に入れることができる。

【0026】金属と5, 6-ジヒドロキシンドールの10溶液の少なくとも1方に1重量%程度の少量のラウリル硫酸ナトリウムの様な表面活性剤を加えると毛髪により施用ができる様組成物の流動性を改善することがわかっている。同様に上記両液にカーボマー940、アクリル酸と多反応性剤と交差結合したグッドリッチケミカル社からカーボポール940の名で市販されている重合体の様な濃化剤を0.5重量%の様な少量加えて頭皮の着色を防ぐことができた液の流動性を改善できる。この様な流動性調整剤は毛髪処理組成物調合分野でよく知られているので、望む流動性調整のため他の薬剤の性能は所定の実験法によって決定できる。ある流動性変更添加剤がある組成物と適合しないこともその毛髪処理組成物の技術分野でよく知られている。例えばロンザケミカル社からロンゼインCSの名で市販されているコカミドプロピルヒドロキシスルテインおよびダウケミカル社によりメトセルの名で市販されているヒドロキシプロピルメチルセルローズは本発明の組成物と明らかに適合しないことがわかっている。これらの物質を含んだ場合えられる色が深くないからである。コンディショナー、香料、流動剤の様なそれ自体知られた他の成分は組成物に含まれてもいいしましたあとで毛髪に施すこともできる。

【0027】

【実施例】次の実施例は更に本発明を例証するに役立つであろう。

【0028】実施例1

工程A

次の助触媒組成物を製造した：

【0029】

【表1】

表1

成分名	重量%
CuSO ₄ · 5H ₂ O	1%
カーボマー940	0.5%
ラウリル硫酸ナトリウム	1%
モノエタノールアミン	pH9.5となるまで
水を加えて	全量100とする。

【0030】次の染料組成物を製造した：

【0031】

*【表2】

*表2

成分名	重量%
酢酸ナトリウム	1. 2%
5, 6-ジヒドロキシンドール	1. 2%
カーボマー940	0. 47%
エタノール	19. 7%

水酸化ナトリウム

【0032】毛髪を接触組成物に5分間浸漬した後水洗した。次に毛髪を5, 6-ジヒドロキシンドール含有組成物に5分間浸漬しえられた黒色に染まった毛髪を洗ってその表面からメラニンを除去した。

工程B

次いで毛髪をpH9の6%過酸化水素水溶液に浸漬した。10分後毛髪の元の淡褐色色合いにした時毛髪を洗った。同じ方法を反復したが6分間淡色化してより濃い褐色色合いとなった。3週間後更に毛髪を3. 5分間淡色化してその元の淡褐色色合いとした。

【0033】実施例2

ブロンド毛髪に実施例1の工程Aと同じ方法を行った。但し5, 6-ジヒドロキシンドール濃度を僅か0. 5%とした。2分間染めて淡い適度の灰色となった。洗髪後pH9の6%過酸化水素水溶液を使って毛髪を6分以内に淡褐色色合いに淡くした。

【0034】実施例3

実施例1の工程Aの硫酸銅溶液の代わりにアルカリ性pHにおいて鉄の沈殿を防ぐに適当な量のくえん酸と予め混合した組成物基準0. 25%のFeSO₄溶液を用いたpH9. 5に調節するにモノエタノールアミンを使用した。実施例1の工程Aの方法を反復したが但し5, 6-ジヒドロキシンドール含有溶液中にカーボマー940を入れなかった。毛髪を接触性溶液に10分間浸漬した後水洗し5, 6-ジヒドロキシンドール含有溶液に10分間浸漬した処元の淡褐色毛髪ははっきりより濃色に変わった。

【0035】参考例1

実施例1の工程Aと同じ方法を反復したが、但し先ず5, 6-ジヒドロキシンドール含有液を施用した後水洗し次いで触媒含有液を用いた。毛髪上にえた色は実施

pH8. 5となるまで

例1の場合よりも淡色であった。

【0036】参考例2

下記の金属塩を0. 1モル濃度で含む4種の水性組成物A-1～A-4を製造した。

組成物	金属塩
A-1	硫酸銅
A-2	塩化ニッケル
A-3	硫酸第1鉄
A-4	硝酸亜鉛

組成物A-1～A-4のそれぞれをモノエタノールアミンを使用して、pH8～9に調整した。必要に応じて、クエン酸を使用して金属塩を溶液状に保持した。アニオンは、金属塩の好適な溶解度を与えるように選ばれた。次に、1. 0%の5, 6-ジヒドロキシンドールを含む水性組成物Bを製造した。使用を容易にするために、ヒドロキシエチルセルロースを使用して組成物Bを増粘した。モノエタノールアミンを使用して組成物BのpHをpH9. 5に調整した。4つの白髪の試料を下記のように処理した。白髪のそれを組成物A-1～A-4で予備処理した。十分な量の組成物A-1～A-4を使用して、毛髪試料に完全で均一な湿潤を与えるように処理した。これらの試料は5分間同様に処理してから、1分間水で洗髪した。次に十分な量の組成物Bを毛髪に使用して、試料を緊密に覆った。組成物Bとの5分間の緊密な接触の後に、毛髪を水で洗い、シャンプーし、そしてヘア・ドライヤーで乾燥した。毛髪試料のカラー収率をHunter Tri stimulus法を使用して検査した。これらの結果を表3及び表4に示す。

【0037】

【表3】

表3

カラー検査

Hunter Tristimulus L値

組成物	金属イオン	初期		最終	
		(予備処理)			
A-1	Cu ⁺⁺	49.5		12.5	
A-2	Ni ⁺⁺	49.5		14.9	
A-3	Fe ⁺⁺	49.5		14.5	
A-4	Zn ⁺⁺	49.5		29.1	

【0038】

* * 【表4】

表4

カラー検査

Hunter Tristimulus aおよびbの値

組成物	初期		最終	
	a	b	a	b
A-1	-2.3	17.0	-0.1	1.6
A-2	"	"	-1.3	1.5
A-3	"	"	0.6	-0.3
A-4	"	"	-1.2	5.5

【0039】Hunter "L" 値は、毛髪の明るさまたは暗さの尺度、即ち毛髪のカラーの深さの尺度である。L値が低いほど、毛髪のカラーは暗い。Hunter "a" 値は、赤色または緑色の尺度である。毛髪の赤色の色調が大きいほど、"a" 値は高い。Hunter "b" 値は、青色または黄色の尺度である。毛髪の黄色の色調が大きいほど、"b" 値は高い。

【0040】比較例1

参考例2と同様な組成物及び4つの白髪の試料を用い下記のように処理した。白髪のそれを本発明に従い、組成物A-1～A-4で予備処理した。十分な組成物A-1～A-4を使用して、毛髪見本の完全で均一な湿潤を確保した。これらの見本を5分間同様に処理してから、1分間水で洗髪した。その後に、十分な量の組成物

Bを毛髪に使用して、見本を緊密に覆った。組成物Bとの5分間の緊密な接触の後に、毛髪を水で洗い、シャンプーし、そしてヘア・ドライヤーで乾燥した。それぞれの試料を、組成物A及びBの処理順序を逆にした以外は参考例2の試料と同様に処理した。即ち、組成物Bをまず毛髪に働きかせ、その後に水で洗い、その後に組成物A-1～A-4を後処理として見本毛髪に加えた。組成物A-1～A-4の量及び組成物Bの量は、参考例2の場合と同じであった。毛髪試料のカラー収率をHunter Tristimulus法を使用して検査した。これらの結果を表5及び表6に示す。

【0041】

【表5】

表5

カラー検査

Hunter Tristimulus L値

組成物	金属イオン	初期	最終
A-1	Cu ⁺⁺	49.5	21.0
A-2	Ni ⁺⁺	49.5	33.1
A-3	Fe ⁺⁺	49.5	20.0
A-4	Zn ⁺⁺	49.5	44.8

【0042】

* * 【表6】

表6

カラー検査

Hunter Tristimulus aおよびbの値

組成物	初期		最終	
	a	b	a	b
A-1	-2.3	17.0	-0.9	1.7
A-2	"	"	-1.6	7.7
A-3	"	"	0.5	-0.3
A-4	"	"	-2.9	11.8

【0043】参考例3

下記の金属塩を1%濃度で含む6種の水性金属塩組成物MS-1～MS-5を製造した。

組成物 金属塩

MS-1	硫酸第1鉄
MS-2	硫酸第2銅
MS-3	酢酸鉛
MS-4	硫酸マンガン
MS-5	塩化ニッケル

モノエタノールアミンを使用して、組成物MS-1～MS-5のそれぞれをpH 8～9に調整した。必要に応じて、クエン酸を使用して金属塩を溶液状態に保った。上記のアニオン類は、塩の好適な溶解度を与えるために選ばれたものである。1%の5, 6-ジヒドロキシンドール（“DHI”）を含む水性染毛組成物（組成物C）も製造した。使用を容易にするために、ヒドロキシエチ

30 ルセルロース（2.5%）を用いて、組成物Cを増粘した。モノエタノールアミンを使用して、組成物をpH 9.5に調整した。それぞれ6つの白髪（約2g/試料）試料をそれぞれ次の通り処理した。白髪の各試料を、組成物MS-1～MS-5のうちの各1つの十分な量4gで予備処理して、毛髪に完全で均一な湿潤を与えた。これらの試料を5分間同様に処理し、次いで流水下で1分間洗った。次に、組成物Cの約4mgをこの毛髪に作用させて、試料を均一に覆い、この試料を水で洗い、ヘアードライヤーで乾燥した。上記のように処理した毛髪見本のカラー収率を、Hunter Tristimulus法を使用して検査した。これらのデータを表7に示す。

40 【0044】
【表7】

表7

Hunter Tristimulus 値

金属塩溶液	金属イオン	初期			最終		
		L	a	b	L	a	b
MS-1	Fe ⁺⁺	46	-0.8	10.1	12.5	0.3	0.1
MS-2	Cu ⁺⁺	46	-1.4	11.0	8	0.1	0.1
MS-3	Pb ⁺⁺	47	-1.5	10.6	20	-1.1	2.1
MS-4	Mn ⁺⁺	50	-1.3	12.7	28	0.3	4.0
MS-5	Ni ⁺⁺	48	-0.7	11.6	16	0.9	-1.2

【0045】比較例2

参考例3に記載の組成物MS-1～MS-5の製造に使用した金属塩のそれぞれ1つ0.04gと組成物Cの4gとを混合することによって、6種の水性染毛用組成物を製造した。金属塩の量は、参考例3に使用した各金属塩の量と同じであった。次いで、これらの水性染毛組成物C-1～C-5を直ちに毛髪試料に2分間かけて加えた。これらの試料をその後に水中で1分間洗い、乾燥した。Hunter法を使用して、カラー収率を検査した。それらの結果を下記の表8に示す。

【0046】

【表7】

【0047】表7と表8の比較は、(a)本発明の方法に従ったところの、H₂O₂処理前により、実質的な毛髪としての色調が毛髪試料に付与されたこと、及び

(b)金属溶液であらかじめ処理する時、実質的に大きい色調が毛髪に付与されたこと、を示している。例えば、表7において、Fe⁺⁺で予備処理した毛髪のL値は、初期の4.6という値から最終の12.5という値に低下しているのに対して、表8においては、Fe⁺⁺含有組成物染料組成物で処理した毛髪のL値は、初期の5.0という値から最終の27(ΔL=23)という値に低下した。

【0048】本発明によれば、次なる態様も提供されることが理解されよう。これらは、特に黒色の色合いを得るのに望ましい。

1 染めようとする毛髪を5, 6-ジヒドロキシンドールからメラニンの生成を促進する金属溶液と接触させ、上記工程の後で毛髪を5, 6-ジヒドロキシンドール溶液と接触させ、2接触工程の中間で洗髪し、第2の使用溶液とは毛髪の望む濃色がえられる迄接触させ、洗髪する工程より成ることを特徴とする染髪法。

2 染めようとする毛髪を第2銅イオン含有アルカリ性溶液と接触させ、上記工程の後で毛髪を5, 6-ジヒドロキシンドール溶液と接触させ、2接触工程の中間で洗髪し、第2の使用溶液とは望む濃色がえられる迄接触

させ、かつ洗髪する工程より成ることを特徴とする上記1に記載の染髪法。

3 金属が、鉄、コバルト、マンガン、銅、銀、チタン、ジルコニウム、タンタル、クロム、ニッケル、パラジウム、白金、金、水銀、カドミウム、亜鉛、錫、アンチモン、鉛およびビスマスの少なくとも1種である上記1に記載の染髪法。

4 金属溶液のpHが少なくとも8である上記1に記載の染髪法。

5 5, 6-ジヒドロキシンドール含有溶液のpHが少なくとも8である上記1に記載の染髪法。

6 金属溶液のpHが少なくとも8でありかつ5, 6-ジヒドロキシンドール含有溶液のpHが少なくとも8である上記2に記載の染髪法。

7 金属溶液のpHが少なくとも8でありかつ5, 6-ジヒドロキシンドール含有溶液のpHが少なくとも8である上記3に記載の染髪法。

8 第2銅イオン含有溶液のpHが少なくとも9である上記2に記載の染髪法。

9 5, 6-ジヒドロキシンドールおよび第2銅イオンをそれぞれ含む上記両溶液の少なくとも1方が濃化剤、表面活性剤、流動剤、および香料の少なくとも1種を更に含む上記2に記載の染髪法。

【0049】なお単一包装中に銅の有効量を含むアルカリ性pH溶液を入れている第1容器、5, 6-ジヒドロキシンドールの有効量を含む酸性pH溶液とその液の上に非酸化性ガスを入れている蒸気空間をもつ第2容器、およびアルカリ化剤を入れている第3容器より成りかつ上記第2容器中の上記蒸気空間がその中に上記第3容器又は上記第3容器内容物を受け入れるに十分な容量をもつ様な多数容器をもつ染髪用具が提供されよう。

【0050】更に単一包装中に銅の有効量を含むアルカリ性pH溶液を入れている第1容器、アルカリ性溶液とその液の上に保たれている蒸気空間をもつ第2容器、および5, 6-ジヒドロキシンドールの有効量を含む酸性pH溶液を入れている第3容器より成りかつ上記第2容

器内の上記蒸気空間はその中に上記第3容器又は上記第3容器内容物を受け入れるに十分な容量である様な多数容器をもつ染髪用具が提供されよう。上記明細書中淡色*

*化とは毛髪の色調を明るくすること (lightening) をいう。

【表8】

表8

D H I 溶液とプレミックスした金属塩

H u n t e r T r i s t i m u l u s 値

染料溶液	金属イオン	初期			最終		
		<u>L</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>L</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
C-1	F e ⁺⁺	50	-0.9	12.2	27	-1.5	1.6
C-2	C u ⁺⁺	45	-1.6	8.9	13	-0.6	0.5
C-3	P b ⁺⁺	46	-1.4	11.1	42	-1.3	8.7
C-4	M n ⁺⁺	44	-0.8	9.4	37	-1.1	5.8
C-5	N i ⁺⁺	49	-1.0	8.7	27	-0.2	2.2

フロントページの続き

(72)発明者 ブライアン ピー マーフィ
アメリカ合衆国コネチカット州 06611
タンブル ゲラルジン サークル 60

(72)発明者 レゼック ジェイ ウォルフラム
アメリカ合衆国コネチカット州 06902
スタンフォード ウエストバー ロード
666